散逸系のゆらぎの定理と一般化久保公式

早川尚男 [1]

[1] 〒 606-0921 京都市左京区北白川追分町、京都大学基礎物理学研究所

非平衡定常状態での量子ゆらぎの定理を導出した。またゆらぎの定理は一般化久保公式と直結すること、通常の久保公式からの補正が弱結合極限でも重要であることを示す。

PACS numbers:

久保公式 [1] は非平衡統計力学での最も基本的な関係式である。オリジナルの導出は線形非平衡でしか有効ではないが、様々な一般化が存在する。[2–5] 近年、ゆらぎの定理は久保公式を非線形領域に拡張した一般化である認識が定着し、またそれは Jarzynski 等式等の様々な恒等式と等価であることが分かって来た。[6] ゆらぎの定理は川崎・Gunton の先駆的研究での古いアイデアを物理的に実現したものという捉え方も可能である。[7] 言うまでもなく、ゆらぎの定理は様々な分野に適用可能であり、とりわけメゾ系で重要になっている。

これまでゆらぎの定理は平衡状態周りの非線形応答理論と看做されてきた。実際、ゆらぎの定理では詳細釣り合いを仮定し、Jarzynski 等式でも初期平衡分布を仮定してきた。従って、従来のゆらぎの定理をそのまま非平衡定常状態の非線形応答理論に使うことは出来ない。また、オリジナルのゆらぎの定理では熱浴経由で散逸が必要だったにも拘わらず、少なくとも量子系のゆらぎの定理の導出では散逸の役割がはっきりしない。

本論文の目的は２つある。最初の目的はゆらぎの定理と一般化久保公式を散逸の役割をはっきりさせながら再導出することである。もう一つの目的は、非平衡定常状態を初期状態と仮定した場合に適用できるようにゆらぎの定理を拡張することにある。本論文の定式化は鄭等 [8] や Evans and Morriss[2] の研究を量子系に拡張したとも捉えることが可能であり、その量子ブラウン運動への不完全な適用は既に著者によって行われている。[9]

本論文では観測領域が異なった化学ポテンシャルを持つ２つの熱浴と結合している系を考える。従って、全系のハミルトニアン $H_{\rm tot}(t)$ はシステムハミルトニアン $H_{\rm S}(t)$ と熱浴のハミルトニアン $H_{\rm B}$ とその間の相互作用ハミルトニアン $H_{\rm int}(t)$ の和からなる。

こうした系で一般に非平衡定常状態の密度行列を求めることは出来ないが、藤井 [5] は、Keldysh formalism に基づき $H_0\equiv H_{\rm S}+H_{\rm B}$ 及び $g\to 1, \epsilon\to 0$ に対して

$$H^\epsilon(t)=H_0+ge^{-\epsilon|t|}H_{\rm int}, \qquad (1)$$

と書ける特殊なセットアップでは非平衡定常状態の密度行列が McLennan-Zubarev タイプ [3, 10] になることを示した。その定式化を用いると $t=0$ での全系の密度行列は

$$\bar\rho^\epsilon_{\rm tot} \;=\; \exp\left\{-\beta\left[H_0^\epsilon(0)-\frac{e\Phi}{2}\Delta N^\epsilon(0)\right]\right\}/Z_{\rm tot} \qquad (2)$$

である。但し β は熱浴の逆温度で、$H_0^\epsilon(0)$, $\Delta N^\epsilon(0)$ はそれぞれ

$$\begin{aligned} H_0^\epsilon(0) &\equiv H_0+\int_{-\infty}^0 dte^{-\epsilon|t|}J_{e,H}(t), \\ \Delta N^\epsilon(0) &\equiv \Delta N+\int_{-\infty}^0 dte^{-\epsilon|t|}J_{c,H}(t) \end{aligned} \qquad (3)$$

であり、そこでエネルギー流 $J^\epsilon_{e,H}(t)\equiv-(\partial/\partial t)H_{0,H}(t)$ と質量流 $J^\epsilon_{c,H}(t)\equiv-(\partial/\partial t)\Delta N_H(t)$ を導入している。

後の便宜のため (2) 式を

$$\bar\rho^\epsilon_{\rm tot}=\exp\{-\beta\mathcal{H}\}, \qquad (4)$$

と書いておく。但し $\mathcal{H}\equiv H_0^\epsilon(0)-e\Phi/2\Delta N^\epsilon(0)$ である。

さて、非平衡定常状態は構成できたので、$t\geq 0$ でのその状態に対する応答理論を考える。その目的のために $t\geq 0$ で外場を加えることにする。簡単のために

$$H_{\rm S}(t) \;=\; H_S(0)+F_{\rm ex}(t)B \qquad (5)$$

を考えよう。但し B は外力 $F_{\rm ex}(t)$ に共役な場である。

全系の密度行列 $\rho_{\rm tot}$ は良く知られた Liouville-von Neumann 方程式を充たすが、熱浴の密度行列 $\rho_{\rm B}$、射影演算子 $\mathcal{P}\equiv\rho_{\rm B}{\rm tr}_{\rm B}$ と $\mathcal{Q}=1-\mathcal{P}$ を用いると系の密度行列 $\rho_{\rm S}$、$\mathcal{P}\rho_{\rm tot}=\rho_{\rm B}\rho_{\rm S}$ は ${\rm tr}_{\rm B}(\rho_{\rm B}H_{\rm int})=0$ という仮定の下で

$$\frac{d}{dt}\rho_{\rm S}(t)=-i\mathcal{L}_S(t)\rho_{\rm S}(t)+{\rm tr}_{\rm B}i\mathcal{L}_{\rm int}(t)\int_0^t d\tau T_{\leftarrow}e^{-\int_\tau^t ds\mathcal{Q}i\mathcal{L}_{\rm tot}(s)}i\mathcal{L}_{\rm int}(\tau)\rho_{\rm S}(\tau)-{\rm tr}_{\rm B}i\mathcal{L}_{\rm int}(t)T_{\leftarrow}e^{-\int_0^t ds\mathcal{Q}i\mathcal{L}_{\rm tot}(s)}\mathcal{Q}\bar\rho^\epsilon_{\rm tot} \qquad (6)$$

となる。但し $i\mathcal{L}_{\rm S}=\frac{i}{\hbar}[H_{\rm S},]$ と $i\mathcal{L}_{\rm int}=\frac{i}{\hbar}[H_{\rm int},]$ である。

(6) 式は形式的に

$$\frac{d}{dt}\rho_{\rm S}(t)=-i\mathcal{L}^\dagger(t)\rho_{\rm S}(t)+\tilde\psi_{\leftarrow}(t)\bar\rho^\epsilon_{\rm tot}, \qquad (7)$$

と書くことが出来、その形式解は

$$\rho_{\rm S}(t) = \tilde{U}_{\leftarrow}(t,0)\rho_{\rm S}(0) + \int_0^t d\tau \tilde{U}_{\leftarrow}(t,\tau)\tilde{\psi}_{\leftarrow}(\tau,0)\bar{\rho}^{\epsilon}_{\rm tot} \quad (8)$$

である。但し

$$\tilde{U}_{\leftarrow}(t,0) = T_{\leftarrow}[e^{-i\int_0^t ds \mathcal{L}^{\dagger}(s)}]. \quad (9)$$

である。$i\mathcal{L}^{\dagger}(t)$ の陽な式は (6) と (7) の比較によって得られる。また $T_{\leftarrow}$ は時間整序演算子である。

密度行列の発展は謂わば Schrödinger picture にあたるがオブザーバブル A に対する Heisenberg の運動方程式を書き下すこともできる:

$$\begin{aligned} A_H(t) &\equiv e^{-i\int_0^t ds H_{\rm tot}(s)/\hbar} A e^{i\int_0^t ds H_{\rm tot}(s)/\hbar} \\ &= V_{\rightarrow}(0,t)A \end{aligned} \quad (10)$$

に対して運動方程式は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}A_H(t) &= \left\{ V_{\rightarrow}(0,t)i\mathcal{L}_{\rm S}(t) + \int_0^t d\tau V_{\rightarrow}(0,\tau)\xi_{\rightarrow}(\tau,t) \right\} A \\ &\quad + \psi_{\rightarrow}(t)A \\ &= V_{\rightarrow}(0,t)i\mathcal{L}(t)A + \psi_{\rightarrow}(t)A \end{aligned} \quad (11)$$

である。ここで $i\mathcal{L}(t)$ は (11) 式の 1 行目と 2 行目の比較で得られ、$\xi_{\rightarrow}(\tau,t)$ は

$$\xi(\tau,t) \equiv i\mathcal{L}_{\rm int}(t)\tilde{\mathcal{Q}}T_{\rightarrow}e^{i\int_{\tau}^t ds \mathcal{L}_{\rm tot}(s)\tilde{\mathcal{Q}}} i\mathcal{L}_{\rm int}(t)\tilde{\mathcal{P}} \quad (12)$$

である。但しここでの射影演算子は $\tilde{\mathcal{P}} \equiv {\rm tr}_B\rho_{\rm B}$ と $\tilde{\mathcal{Q}} = 1-\tilde{\mathcal{P}}$ であり、時間整序演算子も逆向きに揃える。この式は形式的に

$$\frac{d}{dt}V_{\rightarrow}(0,t) = V_{\rightarrow}(0,t)i\mathcal{L}(t) + \psi_{\rightarrow}(t), \quad (13)$$

という演算子恒等式に書き換えることが出来、その形式解は

$$V_{\rightarrow}(0,t) = U_{\rightarrow}(0,t) + \int_0^t d\tau \psi_{\rightarrow}(\tau)U_{\rightarrow}(\tau,t) \quad (14)$$

となる。但し

$$U_{\rightarrow}(0,t) \equiv T_{\rightarrow}e^{i\int_0^t ds\mathcal{L}(s)}. \quad (15)$$

である。

ここで $U_{\rightarrow}(0,t)$ と $\tilde{U}_{\rightarrow}(0,t) = T_{\rightarrow}e^{i\int_0^t ds\mathcal{L}^{\dagger}(s)}$ の間の Dyson 方程式を書き換えると

$$\tilde{U}_{\rightarrow}(0,t) = T_{\rightarrow}\exp[\int_0^t ds\tilde{\Lambda}(s)]U_{\rightarrow}(0,t) \quad (16)$$

という川崎恒等式を得る。但し $\Lambda(t) \equiv i\mathcal{L}^{\dagger}(t) - i\mathcal{L}(t)$ と $\tilde{\Lambda}(t) \equiv U_{\rightarrow}(0,t)\Lambda(t)U_{\leftarrow}(0,t)$ である。[7]

これまでの (8) 式や (13) 式は非斉次項を通じて初期条件に強く依存している。紙数も限られているので十分時間が経って非斉次項の影響がないときのゆらぎの定理を書き下してみよう。非斉次項の影響が無視できる場合は

$$\begin{aligned} \langle A_H(-t)\rangle &= {\rm tr}_{\rm S}\{AT_{\rightarrow}e^{\int_0^t ds\tilde{\Lambda}(s)}U_{\rightarrow}(0,t)\rho_{\rm S}(0)\}. \\ &= {\rm tr}_{\rm S}\{AT_{\rightarrow}e^{\int_0^t ds\tilde{\Lambda}(s)}\rho_{\rm S}(\mathcal{H}(t))\}, \end{aligned} \quad (17)$$

という関係式が成り立つ。但し $\rho_{\rm S}(\mathcal{H}(t)) \equiv {\rm tr}_{\rm B}e^{-\beta\mathcal{H}(t)}$ 及び $\mathcal{H}(t) \equiv \mathcal{H} + \int_0^t ds\dot{\mathcal{H}}(s)$ である。ここで $A=1$ とおくと (17) 式は

$${\rm tr}_{\rm S}\{T_{\rightarrow}e^{\int_0^t ds\tilde{\Lambda}(s)}\rho_{\rm S}(\mathcal{H}(t))\} = 1 \quad (18)$$

となる。これが非平衡定常状態の周りのゆらぎの定理の一般形である。カノニカルな初期密度行列に対しては

$$\langle T_{\rightarrow}e^{-\int_0^t ds\Omega(s)}\rangle_{\rm eq} = 1, \quad (19)$$

と書くことが出来る。但し

$$T_{\rightarrow}e^{-\int_0^t ds\Omega(s)} = T_{\rightarrow}e^{\int_0^t ds\tilde{\Lambda}(s)}T_{\rightarrow}e^{-\beta\int_0^t ds\dot{H}_{\rm S}(s)} \quad (20)$$

である。しかし、一般に非平衡定常状態を構成するときに熱浴と系のハミルトニアンが混合するのでこのような簡単な形にまとめることはできない。

中途半端であるが紙数が尽きたのでここで筆を置く。(17) 式から一般化久保公式はすぐ得られることをコメントしておきたい。

[1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1957), 570.

[2] D. J. Evans and G. P. Morriss, Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids: 2nd Edition (Academic Press, New York,2007).

[3] D. N. Zubarev, Nonequilibrium Statistical Thermodynamics (Consultants, New York, 1974).

[4] K. Saito and A. Dhar, Phys. Rev. Lett. **99** (2007), 180601; K. Saito and Y. Utsumi, Phys. Rev. B **78** (2008), 115429.

[5] T. Fujii, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007), 044709.

[6] C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997).

[7] K. Kawasaki and J. D. Gunton, Phys. Rev. A **8**, 2048 (1973).

[8] S.-H. Chong, M. Otsuki and H. Hayakawa, Phys. Rev. E **81** (2010), 041130.

[9] H. Hayakawa, Prog. Theor. Phys. Suppl. No. **184** (2010), 543.

[10] J. A. McLennan, Adv. Chem. Phys. **5**, 161 (1963).